Beiträge zur Chemie des Moores

mit besonderer Berücksichtigung der Huminsäuren

dargestellt
unter gleichzeitiger Bezugnahme auf die Fragen
der balneotherapeutischen Verwendung
des Moores

Von
Dr. phil. S. Walter Souci
München

Auszug aus der Habilitationsschrift.

Eingereicht zur Erlangung
der Würde eines

Dr. phil. habil.

an der
Philosophischen Fakultät II. Sektion
der Ludwig-Maximilians-Universität München

1930

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

SONDER-ABDRUCK
aus der
Kolloid-Zeitschrift
82. Band 1938, Heft 1
Verlag von Theodor Steinkopff
Dresden und Leipzig

Beiträge zur chemischen Kennzeichnung und analytischen Untersuchung des Torfes.

Von S. W. Souci. (Eingegangen am 7. Dezember 1937.)

(Aus dem Institut für Pharmazeutische und Lebensmittelchemie und der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie an der Universität München [Vorstand: Prof. Dr. B. Bleyer].)

Weitgreifende Bestrebungen unserer Zeit haben die Fragen der Moornutzung und Torfverwertung von neuem in den Vordergrund gerückt. Dabei ergibt sich die Notwendigkeit, sowohl die kolloiden Eigenschaften des Torfes als auch — in unlösbarem Zusammenhang damit — die organische Substanz einer eingehenden Betrachtung zu unterziehen. Beide Faktoren geben uns gemeinschaftlich das Verständnis für das Verhalten des Materials bei der technologischen Verarbeitung, der Entwässerung, der landwirtschaftlichen Erschließung, der Meliorierung und endlich bei der im weiten Ausmaß stattfindenden balneotherapeutischen Anwendung des „Moores".

In Verfolgung dieses Zieles haben sich in der Vergangenheit der Moorforschung in der Hauptsache zwei Wege als gangbar erwiesen: Die präparative Reindarstellung einzelner, besonders kennzeichnender Torfbestandteile und die Gesamtanalyse der organischen Substanz. So einfach diese Zielsetzung, so groß sind die Schwierigkeiten, die sich der praktischen Bearbeitung entgegenstellen. Sie haben ihre gemeinsame Ursache darin, daß allem Anschein nach eine große Anzahl von Umwandlungsprodukten im Torf vorliegt, die durch eine ununterbrochene Reihe von Übergängen miteinander verbunden sind und die weder analytisch noch präparativ voneinander mit genügender Schärfe abgetrennt werden können. Daneben ist zweifellos auch mit der Anwesenheit gewisser unzersetzter Pflanzenstoffe zu rechnen, die aus der ursprünglichen torfbildenden Pflanze stammen und die dem Vertorfungsvorgang noch nicht anheimgefallen sind. Das nachfolgende Schema[1]) gibt eine allgemeine Übersicht über die wichtigsten Verbindungen, die nach den bisherigen Erkenntnissen als Bestandteile des Torfes vorkommen können.

I. Unveränderte Pflanzenbestandteile (organisch).

Eiweißstoffe.

Zellulose.

Mono- und Disaccharide (in untergeordneter Menge).

[1]) Aus S. W. Souci, Die Chemie des Moores, mit besonderer Berücksichtigung der Huminsäuren usw. (Stuttgart 1938).

Hemizellulosen (Pentosane, Methylpentosane, Hexosan-Pentosane, Hexosane).
Pektinstoffe (in untergeordneter Menge).
Lignin (Ligninsäuren).
Fette (in untergeordneter Menge).
Protobitumina.
a) Extrakt-Protobitumina (unzersetzte Wachse und Harze).
b) Polymer-Protobitumina (unzersetzte Sporopollenine, Cutine und Suberine; gelegentlich auch Wachse und Harze in untergeordneter Menge).
Gerbstoffe.

II. Produkte der Vertorfung (organisch).
(Durch biologische oder chemische Vorgänge gebildete Umwandlungs- u. Abbauprodukte).
Humusstoffe (im weiteren Sinn).
a) Huminsäuren (Humussäure, Hymatomelansäure).
b) Humoligninsäuren (Humolignine).
c) Humine (bzw. alkaliunlösliche Huminsäuren).
Fulvosäuren und Humusbegleitstoffe (Alkohole, Zucker, Fettsäuren, Zyanderivate, Harnstoffderivate, isozyklische und heterozyklische Verbindungen).
Phlobaphene (aus Gerbstoffen stammend).
Bitumina.
a) Extrakt-Bitumina oder Eu-Bitumina (fossilierte Wachse und Harze).
b) Polymer-Bitumina oder Stabil-Bitumina (fossilierte Sporopollenine, Cutine und Suberine).
Uronsäurekomplexe, Pentosane (aus Pektinstoffen).
Aminosäuren und andere Produkte des Eiweißabbaues.
Eiweißstoffe (durch Mikroorganismen neu gebildet).

III. Anorganische Bestandteile.
Mineralstoffe der ursprünglichen Pflanzen.
Akzessorische Mineralstoffe.

IV. Wasser.

Von der Gesamtzahl dieser Verbindungen waren besonders die Huminsäuren in der Vergangenheit Gegenstand eingehender Untersuchungen. Sie liegen im natürlichen Zustand meist in Form stark gequollener Hydrogele vor und stellen die hauptsächlichsten Träger der kolloiden Eigenschaften des Torfes dar. Ihre Definition und begriffliche Abgrenzung gegenüber anderen Torfbestandteilen begründete sich bisher fast ausschließlich auf das Verhalten gegen alkalisch reagierende Flüssigkeiten, durch die sie unter Peptisation und Humatbildung in Lösung übergeführt werden können. Wie an späterer Stelle ausführlich zu erörtern sein wird, ergibt sich dabei aber die Schwierigkeit, daß gleichzeitig auch fremde Pflanzen- und Torfbestandteile gelöst werden und daß die Alkalilöslichkeit der Huminsäuren selbst in hohem Maße von der Vorbehandlung, der Art des angewandten Lösungsmittels, der Temperatur und der Einwirkungsdauer abhängig ist. Die Folge davon ist, daß je nach den Arbeitsbedingungen verschiedene Stoffgruppen unter die Bezeichnung „Huminsäure" fallen können, die untereinander nicht übereinstimmen. Erst durch Anwendung des Azetylbromids wurde es möglich, eine genauere Umschreibung innerhalb der Gruppe der Humusstoffe (im weiteren Sinn) vorzunehmen[2]). Es ergab sich, daß dieses Reagens unzersetzte Pflanzenstoffe mit wenigen Ausnahmen praktisch vollständig aufzunehmen vermag, während bestimmte Vertorfungsprodukte ungelöst zurückbleiben.

Behandelt man die durch Alkaliextraktion von Torf gewonnenen Präparate mit Azetylbromid, so zeigt sich, daß stets mehr oder weniger große Anteile davon in Lösung gehen. Es sind dies einesteils nicht oder nur in geringem Maß humifizierte Pflanzenstoffe, andernteils in der Hauptsache solche Humifizierungsprodukte, die zugleich in Alkalien und in Alkohol löslich sind, und die nach der Nomenklatur S. Odén's[3]) als „Hymatomelansäure" bezeichnet werden. Der ungelöst zurückbleibende Rest scheint im wesentlichen der „Huminsäure" Odén's zu entsprechen, die in Alkalien löslich und in Alkohol unlöslich ist. — Neben der Humussäure sind auch die als „Humine" bezeichneten Torfbestandteile, einschließlich der alkaliunlöslichen Huminsäuren, die von W. Fuchs[4]) in Torf nachgewiesen wurden, in Azetylbromid unlöslich.

Mit Bezugnahme auf das Verhalten gegen Azetylbromid lassen sich also die Humusstoffe (im weiteren Sinn) unterteilen in Azetylbromid-unlösliche und zugleich Alkali-unlösliche Verbindungen (Humine), in Alkali- und zugleich Azetylbromid-lösliche Rotteprodukte (z. B. Hu-

[2]) P. Karrer und F. Widmer, Helv. chim. Acta **4**, 700 (1921); P. Karrer und B. Bodding-Wiger, Helv. chim. Acta **6**, 817 (1923). — W. Grosskopf, Brennstoff-Chem. **7**, 293 (1926); **10**, 161, 213 (1929); U. Springer, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **11**, 313 (1928); **22**, 135 (1931).
[3]) S. Odén, Kolloid-Beih. **11**, 75 (1919).
[4]) W. Fuchs, Die Chemie der Kohle (Berlin 1931).

moligninsäuren) und in Huminsäuren. Die letztere Stoffgruppe zerfällt in 3 Untergruppen: Die sog. Huminsäure im engeren Sinn oder Humussäure, die in Alkalien löslich, aber in Azetylbromid unlöslich ist, die Alkali-unlöslichen Huminsäuren, die — wie der Name sagt — in Alkalien und in Azetylbromid unlöslich sind und schließlich die in Alkalien und Azetylbromid lösliche Hymatomelansäure. Eine schematische Darstellung der Einteilung der Humusstoffe des Torfes sowie ihrer kennzeichnenden Hauptmerkmale findet sich in Tabelle I [5]).

Tabelle I. Einteilung und kennzeichnende Eigenschaften der Humusstoffe.

Gruppenzugehörigkeit		Bezeichnung		Verhalten gegen Alkalien	Alkohol	Wasser	Azetylbromid	Farbe
Humusstoffe im weiteren Sinn	Humusstoffe im engeren Sinn	Humine		unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	fast schwarz
		Huminsäuren	alkaliunlösliche Huminsäuren	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	fast schwarz
			Humussäure	löslich	unlöslich	etwas kolloid löslich	unlöslich	fast schwarz
			Hymatomelansäure (Dehydrohuminsäure)	löslich	löslich	etwas kolloid löslich	löslich	braun
			Humoligninsäuren und dergleichen	löslich	löslich	etwas kolloid löslich	löslich	rotbraun
Humusbegleitstoffe		Fulvosäuren		löslich	löslich	löslich	löslich	gelb

Sie zeigt, daß an Hand der angegebenen Reagentien analytisch eine Abgrenzung der Humusstoffe im engeren Sinn und der Humussäure durchführbar ist. Auch die Gruppe der Humine einschließlich der alkaliunlöslichen Huminsäuren läßt sich durch das Verhalten gegen Alkalien und Azetylbromid hinreichend scharf definieren. Dagegen haben wir vorerst noch kein Mittel an der Hand, um die Huminsäuren bzw. die Hymatomelansäure von der Gruppe der Humoligninsäuren zu unterscheiden. Es muß der Zukunft vorbehalten bleiben, hier zu entscheiden, ob die Grenze zwischen der Hymatomelansäure und den von K. Simon[6]) neu beschriebenen Humoligninsäuren tatsächlich berechtigt ist und durch analytische Methoden bestätigt werden kann oder ob sie fallen gelassen werden muß.

Aus der gegebenen Sachlage folgt, daß die Versuche zur Isolierung und Bestimmung einzelner Torfbestandteile vornehmlich auf die analytisch faßbaren Stoffgruppen abzielen müssen. Unter ihnen steht die Humussäure seit langem im Mittelpunkt des Interesses. Ihre präparative Darstellung erfolgte bisher meist in der Weise, daß Torf mit Alkalilaugen, Ammoniak oder Alkalikarbonat ausgezogen wurde und in dem erhaltenen Extrakt die gelösten Anteile durch Mineralsäure gefällt wurden. Es liegt auf der Hand, daß bei dieser Arbeitsweise stets Huminsäure-Präparate erhalten werden, die neben Humussäure auch noch Hymatomelansäure (einschließlich Humoligninsäure) enthalten. Gegen die „alkalische Extraktion" ist jedoch der Einwand zu erheben, daß je nach der Art und Konzentration der angewandten Alkalien auch mehr oder weniger unzersetzte Pflanzenstoffe mitgelöst werden können, und dann eine erhebliche Verunreinigung der Huminsäurepräparate bedingen. So läßt sich nachweisen, daß bei der Huminsäuregewinnung aus Sphagnumtorfen mit alkalischen Mitteln auch alkalilösliche Kohlehydrate, wie Xylan, Araban, sowie Pektinsäuren miterfaßt werden. Bei längerdauernder Einwirkung starker Alkalien werden darüber hinaus in manchen Fällen auch Hemizellulosen, Zellulose und Eiweißstoffe angegriffen und teilweise in Lösung übergeführt. Ferner gehen stets Lignin und ligninähnliche Verbindungen zu einem bestimmten Anteil in Lösung, und zwar sind gerade die durch mikrobiologischen Abbau gebildeten primären Umwandlungsprodukte des Lignins besonders leicht in Alkalien löslich[7]).

Ein weiterer Nachteil der Extraktion mit Alkalien ist der, daß bei höherer Konzentration und schärferen Arbeitsbedingungen unter dem Einfluß von Hydroxylionen eine Zersetzung der Huminsäure eintreten kann, die durch Bildung wasser- und säurelöslicher Produkte und durch Verringerung des Lichtabsorptionsvermögens zum Ausdruck kommt. Nachfolgende Versuchsreihe (Tabelle II) veranschaulicht die Wirkung von

[5]) Vgl. Fußnote 1.
[6]) K. Simon, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **17**, 129 (1932).
[7]) S. A. Waksman und H. W. Reusser, Cellulosechem. **11**, 209 (1930).

Tabelle II[10]). Abnahme des Lichtabsorptionsvermögens von Humatlösungen bei Einwirkung von Alkalilauge.

Konz. der Versuchslösungen I—V an Huminsäure: 0,010 Proz., I—II an NaF: 0,200 Proz., III—IV an NaF: 0,009 Proz., V an NaF: 0,015 Proz. Temp. 20° C. Luftsauerstoff: beschränkter Zutritt. Belichtung: diffuses Tageslicht.

Versuchsdauer		Lichtabsorptionsvermögen in Proz. des Ausgangswertes, bezogen auf alkalihaltige Lösung				
		Lösung I	Lösung II	Lösung III	Lösung IV	Lösung V
		Dachauer Huminsäure		Huminsäure aus Kasseler Braun		Acidum huminicum Merck
Stunden	Minuten	1 Proz. NaOH	5 Proz. NaOH	1 Proz. NaOH	5 Proz. NaOH	5 Proz. NaOH
0	0,25	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0	1	99,2	100,5	100,0	99,7	100,3
0	3	100,6	99,6	100,0	98,7	100,0
0	5	99,4	99,0	99,1	97,5	100,0
0	10	99,4	99,6	98,6	96,0	99,2
0	20	99,2	98,6	97,6	94,1	99,2
0	30	99,2	98,1	96,7	91,7	97,8
0	40	97,8	98,1	95,7	90,8	97,3
0	50	98,2	97,1	94,8	89,9	96,1
1	0	97,3	96,7	93,0	89,6	96,1
1	30	96,9	95,6	91,7	87,4	94,7
2	0	95,6	94,4	90,5	85,5	92,6
3	0	94,7	93,6	88,4	82,8	90,3
4	0	93,8	91,1	87,2	80,6	86,6
5	0	93,1	89,9	85,4	79,0	83,5
6	0	92,6	87,8	84,3	78,0	81,9
7	0	92,2	86,7	83,9	76,3	79,4
8	0	92,2	85,6	82,9	75,0	76,8
24	0	86,2	80,8	74,8	66,8	73,7
48	0	78,0	75,1	67,4	57,7	—

Hydroxylionen auf verschiedene Huminsäurepräparate, die teils bereits bei ihrer Herstellung der Alkaliwirkung ausgesetzt waren (Acidum huminicum Merck), teils unter strenger Ausschaltung von Alkalien durch Natriumfluorid-Extraktion hergestellt wurden („Dachauer Huminsäure" und Kasseler-Braun-Huminsäure).

Aus Tabelle II ist ersichtlich, daß besonders in den ersten Stunden nach Zugabe der Natronlauge eine merkliche Verringerung des Lichtabsorptionsvermögens eintritt, und zwar kommt die Alkaliwirkung am deutlichsten bei Kasseler-Braun-Huminsäure zum Ausdruck. Acidum huminicum Merck zeigte gegenüber den anderen Präparaten einen gleichmäßigeren Rückgang des Lichtabsorptionsvermögens, der durch die bereits während der Herstellung stattgefundene Alkalibehandlung zu erklären ist.

Von anderen Autoren[8]) wurde ebenfalls eine erhebliche Verminderung des Lichtabsorptionsvermögens, besonders bei längerer Einwirkungsdauer, nachgewiesen.

Aus den angegebenen Gründen ist es erforderlich, bei der Herstellung von Huminsäure die Alkalikonzentration möglichst gering zu wählen und die Einwirkungsbedingungen milde zu gestalten. Als noch vorteilhafter erweist es sich, auf eine alkalische Reaktion bei der Extraktion überhaupt zu verzichten und die Huminsäure durch neutral reagierende Lösungsmittel oder Salzlösungen zu peptisieren und in Lösung überzuführen. In dieser Richtung liegen neuere Arbeiten von K. Simon[9]), L. Pozdena[11]) sowie des Verfassers in Gemeinschaft mit O. L. Heinen[12]). Sie zeigen, daß es in besonders günstigen Fällen möglich ist, durch Anwendung von Neutralsalzen nicht nur fremde Pflanzenstoffe, sondern auch Hymatomelansäure bzw. Humoligninsäure zum größten Teil im Extraktionsgut zurückzuhalten. So gelang es Simon durch Extraktion mit Natriumfluorid Präparate zu erzielen, die in Azetyl-

[8]) U. Springer, Brennstoff-Chem. **8**, 17 (1927); K. Simon, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **27**, 129 (1932).

[9]) K. Simon, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **14**, 252 (1929); **18**, 323 (1930); **27**, 129 (1932).

[10]) Vgl. Fußnote 1.

[11]) L. Pozdena, Bodenkunde und Pflanzenernährg. **2** (**47**), 55 (1936/37); **3** (**48**), 315 (1937).

[12]) O. L. Heinen, Beiträge zur Kenntnis der Huminsäuren. Diss. (München 1937).

bromid fast vollkommen unlöslich sind, und demnach — entsprechend der vorstehend gegebenen Definition — aus reiner Humussäure bestehen. Auch eine große Anzahl anderer Alkalisalze kann in gleicher Weise zur Extraktion des Torfes herangezogen werden. Selbst durch stark alkalisch reagierende Verbindungen, wie Natriumtetraborat, Natriumsilikat oder Natriumhydroxyd läßt sich eine Extraktion bei neutraler oder schwach saurer Reaktion durchführen, wenn man ihre Konzentration so gering wählt, daß die alkalische Reaktion durch die in Lösung gehende Huminsäure bzw. Humussäure vollständig gepuffert wird.

Die Wirkung neutral reagierender Salze soll nach K. Simon auf der kalkfällenden Eigenschaft des zugefügten Anions beruhen, entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$Ca_2 R_{Hum} + 4\,NaF \rightarrow Na_4 R_{Hum} + 2\,CaF_2$$ [13]).

Diese Erklärung setzt voraus, daß Torfe zur Untersuchung kommen, die größere Mengen von Huminsäure in Form ihrer Kalziumsalze gebunden enthalten. Da aber auch Alkalisalze nicht kalkfällender Säuren wie z. B. Natriumazetat auf Huminsäure lösend wirken und da auch isolierte, äußerst aschearme Huminsäurepräparate von Alkalisalzen erneut gelöst werden können, liegt die Vermutung näher, daß die lösende Wirkung der Alkalisalze in der Mehrzahl der Fälle auf einer Peptisierung der Huminsäure, und zwar insbesondere der Humussäure beruht. Daß unter geeigneten Umständen eine derartige Peptisierung von Humussäure durch verschiedene Alkalisalze eintreten kann, wurde bereits von Wo. Ostwald und A. Steiner[14]) nachgewiesen. Bei aschereichen Torfen mag daneben auch die kalkfällende Wirkung des Säurerestes zur Geltung kommen.

Für die Darstellung von Huminsäure-Präparaten mit möglichst hohem Humussäuregehalt (hoher Azetylbromidunlöslichkeit) ist es erforderlich, auch die Veränderungen der Reaktion zu berücksichtigen, die während der Extraktion stattzufinden pflegen. Sie können, je nachdem, welche Vorgänge sich abspielen, sowohl in der Richtung einer Alkalitätssteigerung als auch einer Alkalitätsverminderung liegen. Im allgemeinen hat man bei einer Peptisierung in aschearmen Torfen mit einer Senkung des p_H-Wertes, dagegen bei einer Reaktion des zugefügten Salzes mit dem in aschereichen Torfen vorliegenden Kalziumhumat und Kalziumkarbonat mit einer Erhöhung zu rechnen. In beiden Fällen ist es zweckmäßig, durch portionsweise Zugabe von H_2SO_4 oder NaOH die Reaktion des Extraktionsansatzes auf ein p_H von 6—7 einzustellen.

Bei manchen Torfen ist nach unseren Versuchen auch eine Vorbehandlung mit Kalziumazetat von günstigem Einfluß auf die Ausbeute an Huminsäure bei der Extraktion in annähernd neutralem Medium. Die Behandlung wird in der Weise ausgeführt, daß man den Torf in naturfeuchtem Zustand wiederholt mit einer verdünnten Lösung von $(CH_3 \cdot COO)_2Ca$ behandelt und sodann mit Wasser auswäscht. Hierbei wird nach der Gleichung

$$H_4R_{Hum} + 2(CH_3 \cdot COO)_2Ca \rightarrow Ca_2R_{Hum} + 4CH_3 \cdot COOH$$ [15])

ein Teil der vorliegenden freien Huminsäure in Kalziumhumat übergeführt, welches dann mit kalkfällenden Salzen zu reagieren vermag. Durch einige kurze Vorversuche überzeugt man sich, ob eine solche Behandlung tatsächlich zu einer Erhöhung der Ausbeute führt und ob die erhaltene Lösung die gewünschte neutrale oder schwach saure Reaktion besitzt. Dies ist besonders deshalb erforderlich, weil auch Fälle bekannt wurden, bei denen die Vorbehandlung mit Kalziumazetat eine entgegengesetzte Wirkung hatte.

Es sei hier bemerkt, daß es selbst bei genauer Berücksichtigung der erwähnten Umstände nach unseren Versuchen nur in seltenen Fällen möglich ist, den Gehalt an azetylbromidunlöslicher Humussäure über 80 Proz. hinaus zu steigern. Für die Erzielung 100proz. Humussäurepräparate scheinen besondere Vorbedingungen erforderlich zu sein, die uns heute aber noch nicht bekannt sind.

Eine weitere wichtige Frage, die vorläufig ebenfalls noch nicht mit genügender Sicherheit beantwortet werden kann, ist die, von welchen Umständen bei der „neutralen Extraktion" die Ausbeute abhängt. Es zeigt sich, daß manche Torfe mit nennenswertem Gehalt an Humussäure bei der Extraktion in neutralem Medium nur äußerst langsam und in geringem Maß eine Anfärbung der Extraktlösung ergeben, während in anderen Fällen die Extraktion unter den gleichen Bedingungen ohne ersichtlichen Grund viel rascher vor sich geht.

Ein ähnliches Verhalten ist auch bei der Extraktion mit Dioxan zu beobachten. Dieses Lö-

[13]) H_4R_{Hum} bedeutet nach der Schreibweise Odén's Huminsäure. H_4 bezeichnet hierbei die vier durch Metall ersetzbaren Wasserstoffatome der als 4-basisch angenommenen Säure, R_{Hum} bezeichnet das 4-wertige Anion der Huminsäure (Humat-Ion).

[14]) Wo. Ostwald und A. Steiner, Kolloid-Beih. **21**, 97 (1925); daselbst S. 138.

[15]) Vgl. Fußnote 13.

sungsmittel vermag bei Anwesenheit von Wasser reine Humussäure in kurzer Zeit und ohne Rückstand aufzulösen, wobei es gleichgültig ist, ob diese im feuchten Zustand als Hydrogel oder in Form getrockneter Präparate vorliegt[16]). Unterwirft man dagegen unter Einhaltung gleicher Arbeitsbedingungen Humussäure enthaltende Torfproben der Extraktion mit Dioxan, so kann es eintreten, daß fast die gesamte Humussäure im Rückstand verbleibt, während verhältnismäßig große Mengen sonstiger Pflanzen- und Torfbestandteile in Lösung gehen.

Es ist verständlich, daß diese Umstände der Verwendung von Natriumfluorid und anderen Alkalisalzen sowie von Dioxan zur analytischen Bestimmung der Humussäure in Torfproben vorerst noch im Wege stehen. Solange es nicht möglich ist, ihre Ursache aufzuklären und entsprechend zu berücksichtigen, wird man nicht erwarten können, eine auch nur annähernd quantitative Ausbeute an Humussäure oder Huminsäure zu erzielen. Dagegen scheint zur möglichst schonenden präparativen Darstellung von Huminsäurepräparaten die weitere Verfolgung des begangenen Weges der „neutralen Extraktion" aussichtsreich zu sein.

Der zweite Weg zur Feststellung der Zusammensetzung des Torfes und zur Erklärung seiner kolloiden Eigenschaften besteht in seiner analytischen Untersuchung. Sie kann in der Weise erfolgen, daß einzelne Hauptbestandteile nach bekannten analytischen Methoden für sich gesondert bestimmt werden, unter Berücksichtigung gewisser, durch die Natur des Materials bedingter Fehlermöglichkeiten. Doch ist es bei einem solchen Vorgehen kaum möglich, Überschneidungen einzelner Stoffklassen auszuschalten oder in Rechnung zu stellen. Ferner wird es aus technischen Gründen verschiedentlich notwendig sein, bestimmte Maßnahmen zur präparativen Aufbereitung und zur Abtrennung störender Stoffe mehrfach auszuführen, wodurch der erforderliche Arbeitsaufwand über Gebühr vergrößert wird.

Diese Schwierigkeiten fallen fort, wenn man die einzelnen Bestimmungsverfahren sinngemäß in einen analytischen Trennungsgang einordnet und einzelne Stoffgruppen auf Grund ihrer Löslichkeit und ihres Verhaltens gegenüber bestimmten Reagentien voneinander abtrennt. Wie in der Folge näher beschrieben ist, läßt sich eine derartige Gruppenzerlegung in der Weise bewerkstelligen, daß man zunächst nach bekannten Methoden eine aufeinanderfolgende Hydrolyse des Materials mit Wasser, verdünnter und „starker" Säure durchführt, um in der Hauptsache einzelne unzersetzte Pflanzenstoffe wie Hemizellulosen, Zellulose usw. in Lösung überzuführen. Die Bestimmung und Unterscheidung humifizierter Stoffe erfolgt sodann durch zweifache Behandlung mit Azetylbromid.

Auch von anderer Seite[17]) wurden Methoden zur Analyse der organischen Substanz des Torfes angegeben, von denen besonders der Arbeitsgang von Waksman (1928) infolge seiner Übersichtlichkeit und Einfachheit weitere Verbreitung erreicht hat. Er unterscheidet sich von dem in der Folge beschriebenen Verfahren in der Hauptsache dadurch, daß auf eine nähere Untersuchung der sog. „Lignin-Humus"- oder „Torf-Lignin"-Gruppe verzichtet wird, da Waksman die Voraussetzungen für die analytische Aufteilung dieser Gruppe noch nicht für gegeben erachtet. Wenn dieser Einwand auch insofern zweifellos richtig ist, als es heute noch nicht möglich ist, definierte Verbindungen aus der Gruppe der Humusstoffe herauszustellen, so erscheint es uns aber doch zweckmäßig, an Hand der zur Zeit geeignetsten Reagentien Azetylbromid und Alkalilauge, eine Unterteilung der „Torf-Lignin-Gruppe" durchzuführen, um so mehr, als gerade die Humifizierungsprodukte im Torf wegen ihrer großen Menge und ihrer charakteristischen kolloiden Eigenschaften besonderes Interesse beanspruchen. — Für die Untersuchung von Schlamm gibt W. Benade[18]) ebenfalls einen analytischen Trennungsgang an, in dem besonders die Zusammensetzung der organischen Anteile berücksichtigt wird.

Nachfolgend sind 8 Hauptgruppen in Form einer Übersicht zusammengestellt, die sich nach

[16]) Nach Versuchen mit O. L. Heinen, loc. cit. Fußnote 12.

[17]) S. A. Waksman, Transactions second Commission of the internat. Soc. of Soil Science Budapest Abt. A 1 (1929); Brennstoff-Chem. **11**, 27 (1930); Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **19**, 1 (1931); S. A. Waksman und K. R. Stevens, Soil Science **26**, 113 (1928); Ind. Engin. Chem. Analyt. Ed. **2**, 167 (1930); W. Grosskopf, Brennstoff-Chem. **7**, 293 (1926); S. Odén und S. Lindberg, Brennstoff-Chem. **7**, 165 (1926); J. Marcusson, Z. angew. Chem. **40**, 48 (1927); K. Hess und W. Komarewsky, Z. angew. Chem. **41**, 541 (1928); W. Komareswky, Z. angew. Chem. **42**, 336 (1929); R. Thiessen und R. C. Johnson, Ind. Engin. Chem. Analyt. Ed. **1**, 210 (1929), wörtl. Abdruck: Fuel **9**, 367 (1930); R. Oda, J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **33**, 302 B (1930); G. Stadnikoff, Kolloid-Beih. **31**, 59 (1930); G. Stadnikoff und A. Baryschewa, Brennstoff-Chem. **11**, 21 (1930); U. Springer, Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde Abt. A **42**, 303 (1936).

[18]) W. Benade, Mitt. Labor. Preuß. Geolog. Landesanstalt **19**, 3 (1933).

dem im Prinzip erläuterten Verfahren unterscheiden und quantitativ bestimmen lassen. Sie können je nach dem Untersuchungszweck und dem möglichen Zeitaufwand nach Belieben erweitert oder eingeschränkt werden. Erweitert in der Richtung, daß man innerhalb der indirekt bestimmten Stoffgruppen Nr. 3, 4 und 6 beispielsweise in Anlehnung an das Verfahren von Waksman Zucker und Stickstoffbestimmungen durchführt, um daraus den Gehalt an Eiweiß, löslichen Kohlehydraten, Hemizellulose und Zellulose zu errechnen. Einschränken dagegen läßt sich der Umfang der Untersuchung dadurch, daß man nur eine einzige Azetylbromidbehandlung durchführt, und zwar entweder die Humusstoffe im engeren Sinne (Humine + alkaliunlösliche Huminsäuren + Humussäure) oder die Humussäure allein bestimmt.

1. Mineralstoffe . . . . . direkt bestimmt
2. Benzol-Alkohol-lösliche organische Bestandteile (Extrakt-Bitumina, Extrakt-Protobitumina) . . . . . direkt bestimmt
3. In heißem Wasser lösliche organische Bestandteile (Pektine, daneben lösliche Kohlehydrate und Eiweißstoffe) . . . . . indirekt bestimmt
4. Mit verdünnter Salzsäure hydrolysierbare organische Bestandteile (Hemizellulosen, daneben Eiweißstoffe und Spuren von Zellulose) . . . . . indirekt bestimmt
5. Alkalilösliche und zugleich azetylbromidunlösliche organische Bestandteile (Humussäure) direkt bestimmt
6. Mit starker Schwefelsäure hydrolysierbare organische Bestandteile (Zellulose, daneben Eiweißstoffe, geringe Mengen von Huminsäuren und Lignin-Rotteprodukten) . . . indirekt bestimmt
7. Alkali- und zugleich azetylbromidunlösliche organische Bestandteile (Humine, daneben alkaliunlösliche Huminsäuren, Sporopollenine, Cutine, Phytomelane) . . . . . indirekt bestimmt
8. Mit „starker" Schwefelsäure nicht hydrolysierbare und zugleich azetylbromidlösliche organische Bestandteile [Lignin und ligninähnliche Verbindungen (Ligninsäure, Humoligninsäure, Hymatomelansäure)] . . . . . indirekt bestimmt

Im einzelnen verfährt man wie folgt: Man bestimmt in gesonderten Proben des zur Homogenisierung gut durchgekneteten naturfeuchten Materials den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen durch Trocknung im Trockenschrank bei 105° C oder in einer sog. „Trockenpistole" im Hochvakuum über P_2O_5 bei 77° C (siedender Tetrachlorkohlenstoff). Wie gesonderte Untersuchungen ergeben haben, stimmen die nach beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse im allgemeinen gut überein. Fehlerhafte Abweichungen bei der Trocknung im Trockenschrank unter Luftzutritt sind nur dann zu erwarten, wenn größere Mengen wasserlöslicher Mineralstoffe vorliegen. In diesem Fall ist die Verwendung einer Trockenpistole unerläßlich.

Einen zweiten größeren Teil (ca. 2 kg) des Untersuchungsmaterials führt man durch Trocknung bei gewöhnlicher Temperatur in den lufttrockenen Zustand über und bestimmt sodann in Einzelproben des fein gemahlenen und gesiebten Torfes den Gehalt an Wasser (W) und Aschebestandteilen [A][19]). Weitere Proben kann man zur analytischen Bestimmung der einzelnen anorganischen Bestandteile und zur Stickstoffbestimmung verwenden. Dabei ist jedoch zu erwähnen, daß die Analyse der anorganischen Torfbestandteile für die meisten Untersuchungen nicht erforderlich ist und daher in Wegfall kommen kann. Der Stickstoffgehalt kann durch Multiplikation mit dem Faktor 6,25 in „Eiweiß" umgerechnet werden, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß der so erhaltene Wert auch verschiedene, nicht zu den Proteinen gehörige Stickstoffverbindungen einschließt und deshalb sowohl qualitativ wie quantitativ nur sehr beschränkte Gültigkeit hat.

Zur Bestimmung der löslichen Bitumina extrahiert man nunmehr eine Probe von etwa 10 g (E) des lufttrockenen Materials im Soxhlet-Apparat mit Benzol-Alkohol und bestimmt das Gewicht des nach dem Eindampfen und Trocknen der erhaltenen Lösung verbleibenden Rückstandes (R) und dessen Aschegehalt in Gramm (A_1).

Für die Berechnung des Gehaltes (B) an Benzol-Alkohol-löslichen organischen Bestandteilen (Extrakt-Bitumen und Extrakt-Protobitumen) ist Einwaage, Wassergehalt, Trokkenrückstand und Aschegehalt in richtiger Weise zu berücksichtigen. Da sich gezeigt hat, daß bei der Vielheit der — insbesondere bei späteren Berechnungen — zu berücksichtigenden Faktoren äußerst leicht Rechenfehler unterlaufen können, wird in der Folge die Anleitung zur Berechnung in Form einfacher Formeln gegeben. Selbstverständlich muß die richtige Berechnung auf Grund einer sachlichen Überlegung auch ohne Benützung der Formeln zu richtigen Ergebnissen führen. Es gilt für B:

$$B = \frac{100 \cdot (R - A_1)}{E - \frac{E \cdot W}{100}} \text{ Proz. (bez. auf Trockenmasse).} \quad (1)$$

[19]) Der Wert für A wird berechnet in Prozent, bezogen auf Trockenmasse.

Der Rückstand von der Benzol-Alkohol-Extraktion wird sodann bei gewöhnlicher Temperatur vorgetrocknet, wodurch die Hauptmenge der Extraktionsflüssigkeit verschwindet. Sodann bestimmt man in einer gesonderten Probe den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen in Prozent (W_1). Ein zweiter Teil des getrockneten Rückstandes (etwa 4 g) (R_1) wird mit 300 ccm Wasser 3 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierdurch gehen Pektinstoffe sowie geringe Mengen von wasserlöslichen Mineralstoffen, Proteinen und Kohlehydraten in Lösung. — Kommen „Mineralmoore" mit größerem Gehalt an $FeSO_4$ zur Untersuchung, so ist es vorteilhaft, der Analyse eine Extraktion des naturfeuchten Torfes mit kaltem Wasser vorauszuschicken, um eine Oxydation und Hydrolyse bei der Heißwasserbehandlung zu vermeiden.

Man filtriert durch einen Glasfiltertiegel 1 G, Porenweite 3, wäscht kurz mit heißem Wasser aus und bestimmt das Trockengewicht (R_2) des verbliebenen Rückstandes. Im Filtrat bestimmt man durch Eindampfen und Glühen den Gehalt an Mineralstoffen (A_2) [20]).

Der Berechnung legt man den Wert für die auf Trockenmasse des ursprünglichen Moores umgerechnete Einwaage in Gramm (M) zugrunde. Der gleiche Wert M ist auch bei allen folgenden Berechnungen zu verwenden. Er ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$M = \frac{100 \cdot R_1 - W_1 \cdot R_1}{100 - \left(B + \frac{100 \cdot A_1}{E - \frac{E \cdot W}{100}}\right)} \text{ g.} \qquad (2)$$

Es folgt für den Gehalt (P) an in heißem Wasser löslichen organischen Bestandteilen (Pektine usw.):

$$P = \frac{100 \cdot [R_1 - (R_2 + A_2)] - R_1 \cdot W_1}{M} \text{ Proz.} \qquad (3)$$

(bezogen auf Trockenmasse).

Im Anschluß hieran kocht man den getrockneten Rückstand R_2 3 Stunden lang mit 300 ccm 2proz. Salzsäure am Rückflußkühler, wodurch Hemizellulosen sowie Mineral- und Eiweißstoffe und geringe Anteile der vorhandenen Zellulose in Lösung gehen. Man filtriert, wäscht mit heißem Wasser säurefrei und bestimmt das Gewicht des verbliebenen Rückstandes (R_3). Ein Teil desselben (etwa 0,6 g) wird sodann zur Bestimmung des Aschegehaltes (A_3) [21]) verwendet.

[20]) Der Wert für A_2 wird berechnet in Gramm, bezogen auf die Gesamtmenge des Filtrates.

[21]) Der Wert für A_3 wird berechnet in Gramm, bezogen auf die Gesamtmenge R_3 des Rückstandes.

Man berechnet den Gehalt (h) an mit verdünnter HCl hydrolysierbaren organischen Bestandteilen in dem von der Heißwasserbehandlung verbliebenen Rückstand (Hemizellulosen usw.) nach der Gleichung:

$$h = 100 \cdot \left(\frac{R_2 - R_3 + A_2 + A_3}{M} + \frac{A_1}{E - \frac{E \cdot W}{100}}\right) - A\,\% \qquad (4)$$

(bezogen auf Trockenmasse).

Im Rückstand von der vorhergehenden Behandlung wird schließlich eine Hydrolyse der schwer hydrolysierbaren Bestandteile vorgenommen. Hierbei geht Zellulose sowie der größte Teil der noch im Rückstand enthaltenen Proteine in Lösung. Ferner ist damit zu rechnen, daß in geringer Menge auch Huminsäuren sowie kleine Anteile der analytisch schwer faßbaren sog. primären Rotteprodukte des Lignins (Ligninsäure, Humoligninsäure) gelöst werden können. Es ist also nicht möglich, aus dem bei der Hydrolyse eintretenden Gewichtsverlust direkt auf den Gehalt an Zellulose zu schließen, da man so meist zu hohe Werte erhalten würde. Vielmehr ist es erforderlich, zur Ermittlung des Zellulosegehaltes in dem erhaltenen Hydrolysat den Gehalt an reduzierenden Zuckern (Glykose) zu bestimmen und durch Multiplikation mit dem Faktor 0,9 den Zellulosegehalt zu errechnen. Die Zuckerbestimmung erfolgt am besten mittels Fehling'scher Lösung nach dem Verfahren von Allihn und Meissl oder nach Bertrand und Kjeldahl[22]). Eine Beeinträchtigung der Ergebnisse durch gleichzeitig anwesende Eiweißabbauprodukte sowie durch gelöste Humusstoffe ist im allgemeinen nicht zu erwarten. Bestehen in dieser Hinsicht trotzdem Bedenken oder sind die erhaltenen Lösungen zu stark gefärbt, so läßt sich eine Klärung in üblicher Weise durch Bleiessig vornehmen.

Um eine vollständige Hydrolyse der gelösten Zellulose zu erreichen, ist es zweckmäßig, 80 gew.-proz. H_2SO_4 anzuwenden, da bei niedereren Konzentrationen Zellulose zwar ebenfalls in Lösung gebracht werden kann, aber nicht vollständig in Glykose (theoretischer Wert = 111,1 Proz.) übergeführt wird. Nach Kiesel[23]) genügt bei dieser Konzentration schon eine kurze Behandlung von $2^1/_2$ Stunden, wobei eine Zersetzung der Zellulose

[22]) Vgl. J. Grossfeld, Kohlenhydrate. Handbuch der Lebensmittelchemie von A. Bömer, A. Juckenack und J. Tillmans, 2. Bd., 2. Teil, S. 860 (Berlin 1935); J. Kjeldahl, Z. analyt. Chem. **35**, 344 (1896); G. Bertrand, Bull. Soc. Chim. Paris **35**, 1285 (1906); Bull. des Sciences Pharmacol. **14**, 7 (1907).

[23]) A. Kiesel und N. Semiganowsky, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 333 (1927).

unter Bildung „huminsäureähnlicher" Verbindungen noch nicht zu erwarten ist. Selbst bei Anwendung von 90proz. Schwefelsäure wurden unter den gewählten Bedingungen noch 99,3 Proz. der Theorie gefunden.

Die Menge der etwa in Lösung gegangenen Lignin- und Huminsäure-Anteile ergibt sich annäherungsweise aus der Differenz zwischen dem bei der Schwefelsäurebehandlung eintretenden Gewichtsverlust und den für Zellulose und Eiweiß ($N \cdot 6{,}25$) gefundenen Werten. Bei genauen Analysen läßt sich dieser Wert in der Weise als Korrekturfaktor verwerten, daß man ihn zu dem an späterer Stelle für den Ligningehalt errechneten Wert hinzuaddiert.

In der Mehrzahl der Fälle wird es jedoch nicht erforderlich sein, das Hydrolysat in der beschriebenen Weise zur Bestimmung von Zucker, Stickstoff und Lignin (aus der Differenz) zu verwenden. Man kann sich dann damit begnügen, die Gesamtfraktion der mit „starker" Schwefelsäure hydrolysierbaren und der nicht hydrolysierbaren Bestandteile festzustellen. In diesem Fall kann in Anlehnung an die bei der Ligninbestimmung gebräuchlichen Arbeitsbedingungen 72prozentige H_2SO_4 Verwendung finden, die bei $2^1/_2$stündiger Einwirkungsdauer und entsprechender Nachbehandlung die vorhandene Zellulose ebenfalls restlos aufzulösen vermag.

Man verfährt in der Weise, daß man den Rest (E_1) des Rückstandes R_3 mit 20 ccm einer 72- oder 80-gew.-proz. Schwefelsäure unter wiederholtem Umrühren $2^1/_2$ Stunden bei 20—25° C digeriert. Hierauf verdünnt man mit 300 ccm Wasser und kocht 5 Stunden lang am Rückflußkühler. Man filtriert durch einen Glasfiltertiegel, wäscht mit heißem Wasser gründlich aus, trocknet bis zum konstanten Gewicht (R_4) und bestimmt schließlich den Aschegehalt (A_4) [24]) des Rückstandes.

Das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat kann gegebenenfalls — wie oben erwähnt — zur Zucker- und Eiweißbestimmung verwendet werden.

Man berechnet den Gehalt (Z) an mit „starker" H_2SO_4 hydrolysierbaren organischen Bestandteilen in dem von der Salzsäure-Hydrolyse verbliebenen Rückstand (Zellulose usw.) nach der Gleichung:

$$Z = \frac{100 \cdot R_3 \cdot \left(E_1 - R_4 - \frac{A_3 \cdot E_1}{R_3} + A_4\right)}{M \cdot E_1} \text{ Proz.} \quad (5)$$

(bezogen auf Trockenmasse).

[24]) Der Wert für A_4 wird berechnet in Gramm, bezogen auf die Gesamtmenge R_4 des Rückstandes.

Als Abschluß der Torfanalyse wird endlich in zwei gesonderten Proben des lufttrockenen Untersuchungsmaterials der Gehalt an Humussäure und Humusstoffen im engeren Sinn bestimmt. Es geschieht dies in der Weise, daß man einmal den durch schonende Alkaliextraktion erhaltenen Extrakt und anderseits die Torfprobe direkt mit Azetylbromid behandelt[25]) und die dabei verbleibenden Rückstände bestimmt. Durch Subtraktion beider Werte erhält man den Gehalt an Huminen [einschließlich alkaliunlöslicher Huminsäuren nach W. Fuchs[26])]. Fernerhin ergibt sich der Gehalt der Torfprobe an Lignin und ligninähnlichen Verbindungen, wenn man den für Humusstoffe im engeren Sinn erhaltenen Wert von der Gesamtmenge der bei der Behandlung mit „starker" Schwefelsäure ungelöst verbliebenen Stoffe abzieht. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß dieser Wert etwas zu niedrig ausfallen kann, wenn bei der Schwefelsäurebehandlung Huminsäure- oder Ligninanteile in Lösung gegangen sind. Es läßt sich ohne Schwierigkeit aus der Färbung des Schwefelsäurehydrolysates ersehen, ob mit einem solchen Fehler zu rechnen ist, und zwar bedingen Huminsäuren und Rotteprodukte des Lignins stets eine dunklere, gelbbraune Färbung. Doch können geringe Spuren derartiger Stoffe, die stets vorhanden sind und die dem Filtrat nur eine helle, weingelbe Färbung erteilen, im allgemeinen außer acht gelassen werden. Wie bereits oben angedeutet, läßt sich gegebenenfalls die Korrektur für den Ligningehalt in der Weise vornehmen, daß man zu dem gefundenen Wert noch den oben errechneten Gehalt an gelösten Lignin- und Huminsäure-Anteilen hinzuaddiert.

Im Sinne des zugrundeliegenden Prinzips der Weiterverarbeitung des jeweils erhaltenen Rückstandes wäre es naheliegend gewesen, die Azetylbromidbehandlung direkt an die Behandlung mit 2proz. Salzsäure oder „starker" Schwefelsäure anzuschließen. Dies kommt aber deshalb nicht in Frage, weil in beiden Fällen durch die vorhergehende Säurebehandlung eine Verminderung der Azetylbromidlöslichkeit einzutreten pflegt. So ließ sich zeigen[27]), daß durch vorhergehende Behandlung mit 2proz. HCl eine Erhöhung des Gehaltes an azetylbromidunlöslichen Stoffen von

[25]) Über die Methodik der Azetylbromidbehandlung und der dabei stattfindenden Vorgänge liegen aufschlußreiche Untersuchungen von U. Springer (loc. cit. Fußnote 2) vor, auf die hier verwiesen werden muß.

[26]) W. Fuchs, loc. cit. Fußnote 4.

[27]) Nach Versuchen mit F. Geis, zit. bei S. W. Souci, loc. cit. Fußnote 1 (daselbst S. 176).

40,6 auf 50,4 Proz. bei Dachauer Moor, und von 34,8 auf 47,4 Proz. bei Aiblinger Moor eintrat (entsprechend + 24,1 Proz. bzw. + 36,2 Proz. des „Sollwertes"). Bei Vorbehandlung mit 80proz. H_2SO_4 ist die Erhöhung meist noch stärker. Sie betrug beispielsweise bei Verwendung von Dachauer, Aiblinger, Arzberger und Kissinger Moor + 24,5 bis + 50,8 Proz. des „Sollwertes".

Zur Bestimmung der alkalilöslichen Humussäure behandelt man zunächst 1,0 bis 1,5 g (E_2) des lufttrockenen Untersuchungsmaterials in der Kälte unter ständigem maschinellem Rühren etwa 6 Stunden lang mit 2proz. Salzsäure, filtriert durch einen Glas- oder Porzellanfiltertiegel und wäscht mit kaltem Wasser aus. Bei aschearmen Mooren kann die beschriebene Salzsäurebehandlung unterbleiben. Man verbringt den Inhalt des Tiegels oder — wenn auf die Salzsäurebehandlung verzichtet wird — eine entsprechende Menge (E_2) des ursprünglichen lufttrockenen Untersuchungsmaterials direkt in ein Schüttelgefäß oder Becherglas von 150 ccm Fassungsvermögen, versetzt in der Kälte mit 80—100 ccm 0,5proz. NaOH und schüttelt oder rührt maschinell 1—2 Stunden lang. Die erhaltene Lösung wird durch Zentrifugieren abgetrennt und in einem Sammelgefäß unverzüglich mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Hierdurch wird die störende Wirkung der Hydroxylionen auf Huminsäure jeweils sofort aufgehoben. Der verbliebene Rückstand wird in gleicher Weise wiederholt mit NaOH behandelt, bis die erhaltene Extraktlösung nur mehr schwach gelb gefärbt ist. Dabei ist es zweckmäßig, bei den späteren Ansätzen die Extraktionsdauer auf 8—12 Stunden auszudehnen, um eine bessere Ausbeute zu erzielen.

An Stelle der beschriebenen Extraktionsweise ist es bisweilen auch gebräuchlich, eine nur einmalige oder zweimalige NaOH-Behandlung unter genau festgelegten schärferen Bedingungen durchzuführen. Man erhält dabei zwar untereinander vergleichbare Werte, doch ist ein Rückschluß auf den tatsächlichen Gehalt an Humussäure in der Torfprobe nicht möglich, da sich nicht übersehen läßt, welcher Anteil derselben überhaupt gelöst wurde und in welchem Ausmaß eine Zerstörung der Humussäure und eine Veränderung der Azetylbromidlöslichkeit unter dem Einfluß der Lauge stattgefunden hat. Verzichtet man — wie es aus Gründen der Arbeitsersparnis teilweise gebräuchlich ist — bei der weiteren Untersuchung des Alkaliextraktes noch dazu auf eine Azetylbromidbehandlung und ermittelt den Gesamtextrakt nur durch Ausfällung und Wägung, so kommt als weiterer Fehler hinzu, daß eine ganze Reihe verschiedenartiger Pflanzenstoffe mitbestimmt wird, welche bei der Alkalibehandlung in Lösung gegangen sind. Aus diesen Gründen ist es auch nicht berechtigt, die so erhaltenen Werte als „Huminsäure" zu bezeichnen, da sich heute tatsächlich noch nicht feststellen läßt, ob die verschiedenen beschriebenen Fehler sich gegenseitig in der Weise ergänzen bzw. aufheben, daß das erhaltene Ergebnis eben dem Gehalt an Huminsäure (nach der Definition) entspricht. Die gravimetrische Bestimmung durch Alkaliextraktion, Ausfällung und Wägung des Extraktes gibt also bestenfalls Werte für die Alkalilöslichkeit unter konventionsmäßig genau festgelegten Bedingungen.

Es sei hier erwähnt, daß sich auch gegen das vorgeschlagene Verfahren der erschöpfenden Alkaliextraktion (zwecks nachheriger Azetylbromidbehandlung) Einwände erheben lassen: Zunächst erscheint eine mehrfach wiederholte Behandlung sehr umständlich und zeitraubend. Es läßt sich dies jedoch dadurch ausgleichen, daß man die Alkaliextraktion nicht erst im Anschluß an die Schwefelsäurebehandlung, sondern bereits gleichzeitig mit den anderen analytischen Gruppenbestimmungen ansetzt, da hierzu ja ohnehin gesonderte Untersuchungsproben verwendet werden müssen. Ein besonderer Arbeitsaufwand ist im übrigen für die Extraktionsbehandlung selbst nicht erforderlich. Ein zweiter Punkt ist der, daß auch bei dem angegebenen Verfahren eine schädliche Alkalieinwirkung stattfinden kann. Diese Möglichkeit ist jedoch dadurch auf ein Mindestmaß beschränkt, daß gerade bei den ersten Extraktionen verhältnismäßig große Extraktmengen in Lösung gehen und durch ihre Säurewirkung eine Pufferung und Abschwächung der Alkalität bedingen. Bei den weiteren Behandlungen ist zwar an sich eine stärkere Wirkung von Hydroxylionen möglich, doch kann sich diese nicht mehr in vollem Maß auswirken, da bereits die Hauptmenge der Humussäure aus dem Extraktionsgut entfernt ist. — Eine letzte Schwierigkeit besteht schließlich darin, daß in manchen Fällen der Endpunkt der Extraktion nicht ganz leicht zu erkennen ist, da bei manchen Torfen die zum Schluß gewonnenen Lösungen nur eine verhältnismäßig geringe Abnahme ihrer Farbtiefe zeigen. In diesen Fällen läßt sich jedoch die abweichende chemische Zusammensetzung der in den letzten Ansätzen extrahierten Stoffe im allgemeinen an einer kolloiden Trübung (Tyndall-Phänomen) erkennen. Zur Prüfung auf Vollständigkeit der Extraktion kann man als Ab-

schluß probeweise nochmals mit 10proz. Natronlauge behandeln, wobei keine neuerliche Vertiefung der Farbe des Extraktes eintreten darf. Der mit 10proz. Natronlauge hergestellte Probeextrakt wird jedoch für die weitere Untersuchung nicht verwendet.

Angesichts der vorstehend erörterten Nachteile der Alkaliextraktion war es wünschenswert, nach Verfahren zu suchen, die eine raschere und nach Möglichkeit schonendere (d. h. die Azetylbromidlöslichkeit nicht beeinflussende) Extraktion der Humussäure aus Torf gestatten. Hierfür bieten sich aber auf Grund unserer heutigen Kenntnisse noch keine befriedigenden Möglichkeiten. Insbesondere scheidet die an sich naheliegende Anwendung von Natriumfluorid und anderen Alkalisalzen sowie von Dioxan aus den auf S. 92 erwähnten Gründen vorerst aus.

Zur weiteren Verarbeitung versetzt man nunmehr die vereinigten, bereits schwach sauer reagierenden Extrakte nochmals mit einer zur Ausflockung und Sedimentierung der gelösten Extraktbestandteile ausreichenden Menge HCl, läßt absitzen, filtriert durch einen gewogenen Glasfiltertiegel 1 G, Porenweite 3 (unter schwachem Saugen), wäscht mit 0,01proz. HCl aus und entfernt durch Vertrocknung den größten Teil der Feuchtigkeit.

Eine zu weit gehende Trocknung, die zur Entfernung größerer Feuchtigkeitsmengen führen würde, als es einem lufttrockenen Material entspricht, würde sich unter Umständen ungünstig auswirken. Hierdurch wird nämlich die Bildung von freier Essigsäure und freiem Bromwasserstoff durch Hydrolyse des Azetylbromids hintangehalten, die jedoch anscheinend in bestimmter Menge erforderlich sind, um den azetolytischen Zerfall der nicht humifizierten Stoffe einzuleiten.

Die Fällung wird hierauf in einer Achatschale fein zerrieben, in ein Azetylierungskölbchen (nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches, 6. Ausg.) oder ein Zentrifugenglas von 50 ccm Fassungsvermögen mit aufgeschliffenem Steigrohr neu eingewogen und 4 Tage lang bei 45° C mit 20 ccm Azetylbromid unter gelegentlichem Umrühren digeriert. Die durch das Umfüllen und Pulverisieren eintretenden Verluste werden ermittelt und gesondert in Rechnung gesetzt.

Das zur Extraktion verwendete Azetylbromid kann nach einem in Gemeinschaft mit H. Hauß und K. Weiss ausgearbeiteten Verfahren aus Eisessig, Brom und Phosphor larboratoriumsmäßig hergestellt werden.

Verwendet man als Wärmequelle bei der Azetylbromidbehandlung einen Wasserthermostaten, so ist besonders darauf zu achten, daß kein Kondenswasser durch den Glasschliff in das Innere des Kölbchens dringt, was leicht durch Bestreichen mit Vaseline erreicht werden kann.

Besondere Sorgfalt erfordert schließlich das Filtrieren und Auswaschen des Rückstandes. Man verwendet Berliner Porzellanfiltertiegel A_2, wobei zur Vermeidung einer Verstopfung der Poren nur schwach (bei geöffnetem Außenhahn der Saugpumpe) abzusaugen ist. In manchen, allerdings nur vereinzelten Fällen kann es vorkommen, daß trotzdem eine Verstopfung der Poren eintritt und hierdurch die Filtration unmöglich wird. Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn man die Trennung des Reaktionsgemisches an der Zentrifuge vornimmt. Die über dem Sediment stehende Flüssigkeit kann dann abgegossen und durch einen Filtertiegel filtriert werden. Man wäscht schließlich aufeinanderfolgend mit 1—2 ccm Azetylbromid, einigen Kubikzentimetern Eisessig, einigen Kubikzentimetern Äther und 300–400 ccm heißem Wasser aus. Sofern — wie es in seltenen Fällen vorkommen kann — das durchgehende Filtrat beim Auswaschen mit Eisessig gelbe Farbe annimmt, ist es zweckmäßig, nicht mehr als etwa 1 ccm Eisessig zu verwenden. Das sorgfältige Auswaschen ist deshalb erforderlich, weil erfahrungsgemäß Bromwasserstoff und Essigsäure durch Adsorption häufig sehr zäh festgehalten werden. Nach Beendigung des Auswaschens darf das durchtropfende Waschwasser mit $AgNO_3$ keine Fällung mehr ergeben.

Der nach der Azetylbromidbehandlung erhaltene unlösliche Rückstand wird bis zum konstanten Gewicht (R_5) [28]) getrocknet und schließlich zur Bestimmung des Aschegehaltes (A_5) [28]) verwendet.

Für die Berechnung ist zu berücksichtigen, daß mit der Azetylbromidbehandlung stets eine Bromaufnahme des Rückstandes verbunden ist. Da die Hauptmenge des Broms bei der Veraschung flüchtig ist und hierdurch Fehler entstehen können, ergibt sich die Notwendigkeit, den Gehalt an flüchtigem Brom zu berücksichtigen. Dieser Gehalt schwankt nach eigenen Versuchen zwischen 4,8 und 9,4 Proz. und beträgt im Durchschnitt 7,0 Proz. U. Springer findet dagegen etwas geringere Werte und nimmt einen durchschnittlichen Gehalt von 5 Proz. Brom an. — Um Unsicherheiten zu vermeiden, kann es für besonders genaue Analysen angezeigt erscheinen,

[28]) R_5 und A_5 stellen die erhaltenen Gewichtsmengen in Gramm, unter Einrechnung der beim Pulverisieren und Neueinwiegen entstandenen Verluste dar.

den Gehalt an flüchtigem Brom im Rückstand gesondert zu ermitteln und in die Rechnung einzusetzen. In der Mehrzahl der Fälle dürfte es jedoch genügen, der Berechnung einen durchschnittlichen Bromgehalt von 7,0 Proz. zugrunde zu legen. Man erhält in diesem Falle den Gehalt (H) an alkalilöslichen und zugleich azetylbromidunlöslichen organischen Bestandteilen (Humussäure) nach der Gleichung:

$$H = \frac{(R_5 - A_5) \cdot 93}{E_2 - \frac{E_2 \cdot W}{100}} \text{ Proz. (bez. auf Trockenmasse).} \quad (6)$$

Zur Bestimmung der Humusstoffe im engeren Sinn wird eine gesonderte Probe des lufttrockenen Torfes direkt der Azetylbromidbehandlung unterworfen. Bei aschereichen Torfen ist es jedoch zweckmäßig, eine Salzsäurebehandlung vorauszuschicken, um möglicherweise vorhandene Erdalkalihumate und -karbonate zu zersetzen. Dies ist erforderlich, um eine unerwünschte Reaktion dieser Verbindungen mit den bei der Azetylbromidbehandlung entstehenden freien Säuren zu verhindern. Man digeriert zu diesem Zweck 0,15—0,25 g (E_3) des Untersuchungsmaterials etwa 6 Stunden lang unter ständigem maschinellem Rühren in der Kälte mit 100 ccm 2proz. HCl, filtriert durch einen Berliner Porzellanfiltertiegel A_2, wäscht mit kaltem Wasser aus und entfernt sodann durch Vortrocknung bei gewöhnlicher Temperatur den größten Teil des Wassers. Den erhaltenen Rückstand oder bei aschearmen Mooren die gleiche Menge (E_3) des lufttrockenen Torfes verbringt man sodann in ein Glasschliffgefäß und behandelt, wie oben beschrieben, vier Tage lang mit Azetylbromid. Die beim Umfüllen eintretenden Verluste werden gesondert ermittelt und in Rechnung gestellt.

Bei dieser Behandlung gehen Lignin und ligninähnliche Verbindungen, Zellulose, Eiweißstoffe und leicht hydrolysierbare Torfbestandteile in Lösung, während Humussäure und Humine (einschließlich der sog. alkaliunlöslichen Huminsäuren) ungelöst zurückbleiben. Auch Kutikularstoffe, wie Sporopollenine, Cutine u. dgl. können in geringer Menge im Rückstand verbleiben, ohne daß hierdurch die erhaltenen Werte in nennenswerter Weise beeinflußt werden. Man ermittelt das Gewicht (R_6) des verbleibenden Rückstandes und dessen Aschegehalt (A_6) [29]).

Unter Zugrundelegung eines Bromgehaltes von 7 Proz. errechnet sich der Gehalt (H_1) an Alkali- und zugleich azetylbromidunlöslichen organischen Bestandteilen (Humine usw.) nach der Gleichung:

$$H_1 = \frac{(R_6 - A_6) \cdot 93}{E_3 - \frac{E_3 \cdot W}{100}} - H\,\% \text{ (bez. auf Trockenmasse).} \quad (7)$$

Subtrahiert man ferner, entsprechend der nachfolgenden Gleichung den für Humusstoffe im engeren Sinn gefundenen Wert ($H_1 + H$) von der Gesamtmenge der bei der Behandlung mit „starker" H_2SO_4 ungelöst verbliebenen Stoffe, so ergibt sich der Gehalt (L) der Torfprobe an Lignin und ligninähnlichen Verbindungen:

$$L = \frac{100 \cdot R_3 \cdot (R_4 - A_4)}{E_1 \cdot M} - (H + H_1) \text{ Proz.} \quad (8)$$

(bezogen auf Trockenmasse)

Diese Berechnungsweise setzt voraus, daß Huminsäure- und Ligninanteile nicht in nennenswerter Menge in das Schwefelsäurehydrolysat übergegangen sind. Sollte dies trotzdem der Fall sein, so erhält man den annähernd richtigen Wert für Lignin, indem man zu dem nach der obigen Gleichung gefundenen Wert den nach S. 95 ermittelten Gehalt an gelösten Lignin- und Huminsäureanteilen hinzuaddiert.

Eine überschlagsmäßige Kontrolle der Analyse ist bei aschearmen Torfen in der Weise durchführbar, daß man die für die einzelnen Stoffgruppen ermittelten Werte addiert. Die dabei erhaltene Summe soll annäherungsweise 100 betragen, entsprechend der Gleichung:

$$A + B + P + h + H + H_1 + Z + L = \sim 100. \quad (9)$$

Bei mineralreichen Torfen ist die Übereinstimmung im allgemeinen geringer, weil bei der Aschebestimmung im Ausgangsmaterial sowie bei den einzelnen Untersuchungsverfahren unübersehbare und unvermeidliche Veränderungen der anorganischen Stoffe eintreten, die sich nach Ausmaß und Richtung verschiedenartig auswirken können. Dazu kommt, daß bei tonreichen Materialien eine bestimmte Menge sog. „Konstitutionswasser", das bei der Trocknung im Trockenschrank bei 105° C oder in der „Trockenpistole" bei 77° C nicht flüchtig ist, einen höheren Gehalt an organischen Bestandteilen vorzutäuschen vermag.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Ergebnisse vorliegender Arbeit lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Durch Verwendung von alkalisch oder neutral reagierenden Alkalisalzen oder von geringen Mengen Alkalihydroxyd läßt sich eine Peptisation der Humussäure bewirken, ohne daß

[29]) Der Wert für A_6 wird berechnet in Gramm, bezogen auf die Gesamtmenge R_6 des Rückstandes.

die dabei entstehende Lösung alkalische Reaktion annimmt. Das Verfahren ist geeignet zur Extraktion von Humussäure aus Torf, wobei in manchen Fällen eine Vorbehandlung des Untersuchungsmaterials mit Kalziumazetat und eine fortlaufende Einstellung eines p_H-Wertes zwischen 6 und 7 angebracht ist. Der Gehalt der erhaltenen Präparate an azetylbromidunlöslichen Stoffen beträgt nur in seltenen Fällen mehr als 80 Proz.

2. Für die quantitative Bestimmung der Humussäure in Torfproben ist die Extraktion mit Natriumfluorid und anderen Alkalisalzen sowie mit Dioxan nicht geeignet, da die Werte außer von dem Humussäuregehalt auch noch von anderen unbekannten Einflüssen abhängig sind.

3. Zur analytischen Untersuchung des Torfes wird ein Trennungsgang angegeben, der auf einer unter wechselnden Bedingungen mehrfach wiederholten Hydrolyse der organischen Bestandteile und einer zweifachen Azetylbromidbehandlung, mit und ohne vorhergehende erschöpfende Alkaliextraktion, beruht. Er ermöglicht eine Einteilung in folgende acht Stoffgruppen: 1. Mineralstoffe, 2. Bitumina, 3. Pektine, 4. Hemizellulosen, 5. Zellulose, 6. Humussäure, 7. Humine, 8. Lignin. Neben den genannten Hauptbestandteilen können auch andere Stoffe in den verschiedenen Gruppen enthalten sein, die im einzelnen ebenfalls benannt sind.

4. Für die Berechnung der erhaltenen Ergebnisse wird eine Anleitung in Form mathematischer Gleichungen gegeben. Die Richtigkeit der Analyse läßt sich bei mineralarmen Torfen rechnerisch nachprüfen.